

141. Die Molekel- und Kristallstruktur von Cyclodecylamin-hydrochlorid + $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}^1$)

von M. H. Mladeck²⁾ und W. Nowacki

(9. IV. 64)

Einleitung. Im Jahre 1955 machte uns V. PRELOG auf das Problem der Struktur der mittleren Ringverbindungen aufmerksam [2] [3] [4] [5]³⁾ und schlug das Cyclo-decylamin, $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NH}_2$, welches mit verschiedenen Säuren schön kristallisierende Salze gibt, als erste röntgenographisch zu untersuchende Verbindung vor. Infolge äusserer Umstände konnte die Struktur von Cyclodecylamin-hydrochlorid + $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ erst 1959–1960 ermittelt werden. Eine vorläufige Mitteilung, in welcher die Konformation des Zehnerringes mit einer Symmetrie $C_{2h} - 2/m$ beschrieben wurde, erschien im Jahre 1961 [1], ungefähr gleichzeitig mit den Veröffentlichungen über das 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid (trikline Modifikation) [6], und das 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid [7]. Inzwischen konnte die gefundene Struktur noch verfeinert werden.

Strukturbestimmung. Die aus Äthanol, Wasser oder Aceton umkristallisierten nadelförmigen Kristalle weisen die Gitterkonstanten $a_0 = 32,65 \pm 0,03$, $b_0 = 5,44 \pm 0,02$, $c_0 = 14,21 \pm 0,04$ Å, $\beta = 93,66^\circ \pm 0,25^\circ$ mit $V = 2519$ Å³ auf (verfeinert mittels der Methode der kleinsten Quadrate nach einem Programm von Y. IITAKA für die BULL-Gamma-AET-Rechenmaschine). Mit d_{exp} (Schwebemethode, Wasser und Glycerin) zwischen 1,0 und 1,26 ergibt sich $Z = 8$ ($d_x = 1,154$ g cm^{-3}). Die Auslöschungen führen auf die Raumgruppen $C_{2h}^2 - C2/c$ oder $C_s^4 - Cc$; eine WILSON-Statistik und ein $[N(z)-z]$ -Test entschieden eindeutig für den zentrosymmetrischen Fall $C_{2h}^2 - C2/c$.

WEISSENBERG-Äquinklinationsaufnahmen (LEEDS-Goniometer) mit CuK_α -Strahlung wurden nach dem Multipelfilmverfahren (5 KODAK «No Screen»-Filme) um die b -Achse (0-te bis 4-te Schichtebene) und um die c -Achse (0-te bis 10-te Schichtebene) hergestellt und die Intensitäten mit Hilfe einer logarithmischen Vergleichsskala visuell geschätzt. Diese wurden in der üblichen Weise in $|F|$ -Werte umgewandelt.

Nach verschiedenen Versuchen (HARKER-Grade, HARKER-Ebene, zweidimensionale PATTERSON-Synthesen, Ungleichungen [8]) führte eine dreidimensionale PATTERSON-Synthese, welche die Koordinaten der Cl-Atomelieferte, gefolgt von einer dreidimensionalen BUERGER-Minimum-Synthese (über die vier Cl-Lagen) zum Ziel. Anschliessende zwei- und dreidimensionale FOURIER-Synthesen ergaben die gesamte Struktur, wobei sich zusätzliche O-Maxima zeigten, erzeugt durch beim Umkristallisieren ins Gitter eingedrungene H_2O -Molekeln. R (für alle beobachteten Reflexe; mit C, N, Cl, O berechnet) = 15,8%.

Eine Differenzsynthese ($F_o - F_c$) lieferte fast alle 25 H-Lagen und nach sechs Iterationen (Methode der kleinsten Quadrate, individuelle isotrope Temperaturfaktoren, Programm Y. IITAKA, BULL-PAET) war $R = 13,8\%$ mit (C-C)-Abständen zwischen 1,52 und 1,57 Å variierend. Hieran schlossen sich eine «isotrope» und zwei «anisotrope» Iterationen an (FORSVARETS Forskningsinstitut, Lilleström, Norwegen; Programm H. SEIP), welche den R -Wert auf 9,8% reduzierten. Eine dreidimensionale Differenzsynthese (I.B.M. 1620, Programme von J. HAANES, P. GROTH, B. KLEWE und O. HOLMESLAND) ergab genauere Werte für 22-H-Atome (19 am Ring, 3 in der

¹⁾ Mitteilung Nr. 147, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Universität Bern. Auszug aus der Inaugural-Dissertation von MICHAEL HIORTH MLADECK (Bern 1962). Vorläufige Mitteilung s. [1]³⁾.

²⁾ Jetzige Adresse: Institut for geologi, Universitetet i Oslo, Blindern (Norwegen).

³⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1284.

Tabelle 1. *Atomkoordinaten und Standardabweichungen aus der zweiten anisotropen Verfeinerung*

	x/a	y/b	z/c	$\sigma(x)$ Å	$\sigma(y)$ Å	$\sigma(z)$ Å
C1	0,10702	0,27202	0,05808	0,00023	0,00132	0,00052
C2	0,11843	0,02547	0,10445	0,00022	0,00128	0,00048
C3	0,12060	0,02021	0,21415	0,00024	0,00139	0,00052
C4	0,14802	0,21297	0,26608	0,00024	0,00150	0,00053
C5	0,19459	0,19131	0,25903	0,00026	0,00173	0,00058
C6	0,21201	0,23919	0,16187	0,00025	0,00150	0,00058
C7	0,19976	0,48588	0,11742	0,00024	0,00146	0,00054
C8	0,19742	0,49103	0,00747	0,00027	0,00166	0,00061
C9	0,17037	0,29342	-0,04520	0,00025	0,00156	0,00056
C10	0,12358	0,31189	-0,03950	0,00024	0,00158	0,00052
N1	0,06026	0,29032	0,04572	0,00019	0,00120	0,00046
Cl1	0,03877	0,21497	0,42434	0,00006	0,00034	0,00014
O _(g) 1	0,05252	0,49783	0,22715	0,00018	0,00113	0,00041
O _(s) 1	0,00000	-0,09486	0,25000		0,00155	

Tabelle 2. *H-Koordinaten aus der Differenzsynthese*

	x/a	y/b	z/c		x/a	y/b	z/c
H _{N1}	0,045	0,312	0,113	H _{C5}	0,203	0,007	0,296
H _{N2}	0,047	0,138	0,002	H _{C6}	0,244	0,224	0,177
H _{N3}	0,047	0,405	-0,003	H _{C6}	0,207	0,095	0,109
H _{C1}	0,113	0,395	0,121	H _{C7}	0,171	0,527	0,144
H _{C2}	0,098	-0,102	0,074	H _{C7}	0,216	0,602	0,162
H _{C2}	0,148	-0,033	0,070	H _{C8}	0,184	0,682	-0,007
H _{C3}	0,089	0,051	0,231	H _{C8}	0,229	0,472	-0,009
H _{C3}	0,126	-0,137	0,235	H _{C9}	0,177	0,324	-0,114
H _{C4}	0,142	0,398	0,242	H _{C9}	0,181	0,128	-0,012
H _{C4}	0,140	0,187	0,334	H _{C10}	0,112	0,482	-0,079
H _{C5}	0,214	0,362	0,298	H _{C10}	0,109	0,170	-0,083

Tabelle 3. *Abstände (in Å) und Winkel (in Graden) nach der zweiten anisotropen Verfeinerung*
 In Klammern die Mittelwerte für H-Bindungen aus den Tabellen von FULLER [9]

C1-C2	1,530	C1-C3	2,620	O _(g) 1-Cl1	3,252
C6-C7	1,526	C2-C10	2,585	O _(s) 1-Cl1	3,190
C1-C10	1,535	C5-C7	2,586	O-Cl	(3,16)
C2-C3	1,556	C6-C8	2,604	O _(g) 1-O _(s) 3	2,833
C5-C6	1,548	C3-C5	2,629	O-O	(2,75)
C7-C8	1,559	C8-C10	2,646	N1-O _(g) 1	2,840
C3-C4	1,537	C1-C9	2,614	N-O	(2,83)
C4-C5	1,535	C2-C4	2,639	N1-Cl3	3,314
C8-C9	1,553	C4-C6	2,641	N1-Cl2	3,249
C9-C10	1,538	C7-C9	2,659	N1-Cl4	3,297
N1-C1	1,529	C1-C7	3,328	N-Cl	(3,19)
N1-C2	2,486	C2-C6	3,282		
N1-10	2,465	C4-C9	4,549		
N1 -C1-C2	108,7	C2-C3 -C4	117,1		
N1 -C1-C10	107,1	C4-C5 -C6	117,8		
C10-C1-C2	115,0	C7-C8 -C9	117,4		
C1 -C2-C3	116,2	C9-C10-C1	116,4		
C5 -C6-C7	114,5	C3-C4 -C5	117,7		
C6 -C7-C8	115,2	C8-C9 -C10	117,7		

Nähe des N-Atomes); die 3-H-Atome des Kristallwassers konnten nicht gefunden werden. Die Resultate sind in den Tabellen 1–5 vereinigt.

Tabelle 4. Gefundene (H–H)-Abstände im Ring (in Å)

Abstand	Dreidimensionale FOURIER-Sythese	Differenz- synthese	Abstand	Dreidimensionale FOURIER-Sythese	Differenz- synthese
H _{C1} –H _{C7}	2,24	2,02	H _{C4} –H _{C7}	2,15	1,87
H _{C2} –H _{C6}	1,98	2,08	H _{C2} –H _{C9}	1,91	1,86
H _{C1} –H _{C4}	1,93	1,92	H _{C6} –H _{C9}	1,93	1,88

Tabelle 5. Anisotrope Temperaturfaktoren und deren Standardabweichungen

	B_{11}	B_{22}	B_{33}	$2B_{12}$	$2B_{13}$	$2B_{23}$
C1	0,00072	0,02341	0,00379	0,00067	0,00012	0,00144
C2	0,00076	0,02077	0,00324	0,00044	0,00010	–0,00322
C3	0,00091	0,02473	0,00333	0,00065	0,00045	0,00361
C4	0,00085	0,03095	0,00371	–0,00034	0,00030	0,00206
C5	0,00079	0,04594	0,00402	0,00035	–0,00009	0,00090
C6	0,00077	0,03192	0,00493	0,00119	–0,00021	0,00186
C7	0,00080	0,02846	0,00360	–0,00033	0,00004	–0,00139
C8	0,00090	0,03553	0,00500	–0,00059	0,00100	0,00287
C9	0,00090	0,03047	0,00404	0,00109	0,00098	–0,00077
C10	0,00075	0,03901	0,00303	–0,00034	0,00036	–0,00037
N1	0,00061	0,02910	0,00444	0,00001	–0,00032	0,00258
Cl1	0,00084	0,02561	0,00356	–0,00038	–0,00014	0,00059
O _(g) 1	0,00112	0,03676	0,00470	0,00090	0,00083	–0,00197
O _(s) 1	0,00139	0,02596	0,00541		0,00084	
	$\sigma(B_{11})$	$\sigma(B_{22})$	$\sigma(B_{33})$	$\sigma(2B_{12})$	$\sigma(2B_{13})$	$\sigma(2B_{23})$
C1	0,00007	0,00237	0,00038	0,00070	0,00027	0,00160
C2	0,00007	0,00226	0,00038	0,00067	0,00026	0,00150
C3	0,00008	0,00256	0,00040	0,00074	0,00028	0,00165
C4	0,00008	0,00261	0,00040	0,00082	0,00029	0,00181
C5	0,00009	0,00337	0,00043	0,00093	0,00030	0,00212
C6	0,00008	0,00301	0,00045	0,00081	0,00030	0,00190
C7	0,00008	0,00272	0,00041	0,00079	0,00029	0,00175
C8	0,00009	0,00324	0,00049	0,00090	0,00033	0,00212
C9	0,00008	0,00268	0,00041	0,00083	0,00030	0,00184
C10	0,00008	0,00300	0,00037	0,00082	0,00027	0,00185
N1	0,00006	0,00215	0,00035	0,00065	0,00023	0,00157
Cl1	0,00002	0,00055	0,00009	0,00020	0,00006	0,00045
O _(g) 1	0,00007	0,00236	0,00035	0,00070	0,00026	0,00153
O _(s) 1	0,00011	0,00293	0,00053		0,00039	

Diskussion [10]. In Fig. 1 ist die gefundene Molekelkonformation dargestellt. Die Symmetrie des C-Gerüsts ist nahezu $C_{2h} - 2/m$, gleich wie beim 1,6-*trans*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid (trikline und monokline Modifikation) und beim 1,6-*cis*-Diaminocyclodecan-dihydrochlorid. Auch die (C–C)-Abstände und die Bindungswinkel im Ring sind sehr ähnlich, so dass man von ein und derselben Molekelkonfor-

mation trotz verschiedener Molekelstruktur (Substituenten) sprechen kann. Sie ist von dem früher als Arbeitshypothese [5] angenommenen «Kronen»-Modell wesentlich verschieden. Daraus sich ergebende chemische Konsequenzen wurden in [4] diskutiert.

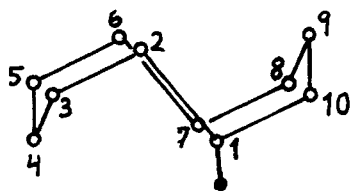


Fig. 1. Molekelkonformation des Zehnrings in Cyclodecylamin-hydrochlorid + $1\frac{1}{2} H_2O$
Die Pseudo-Digyre geht durch die Mitten der (C1-C2)- und der (C7-C6)-Bindungen, die Pseudo-Spiegelebene durch die Atome C4 und C9 normal dazu. Das N-Atom sitzt am C1.

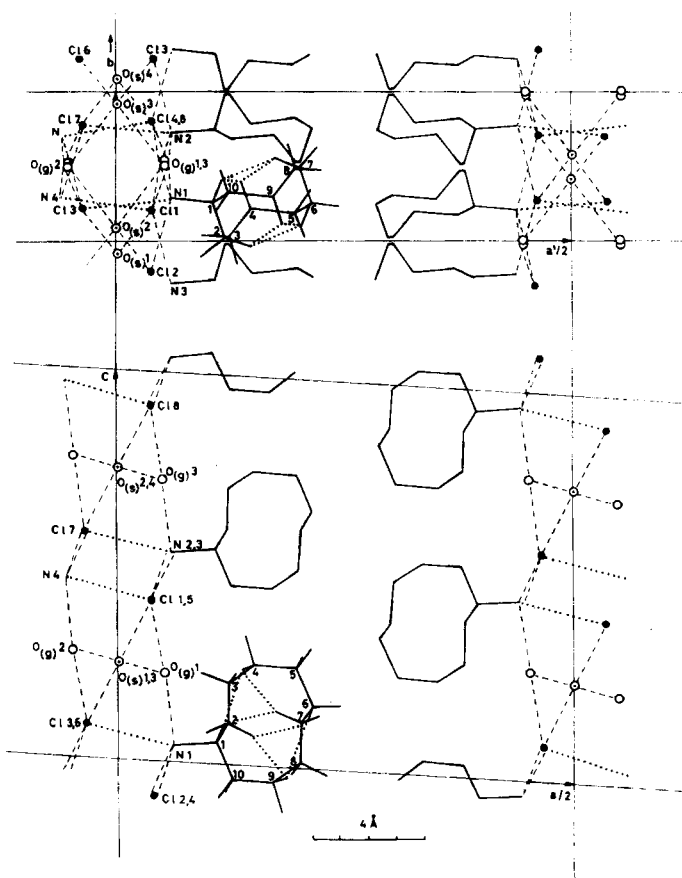


Fig. 2. Zwei Projektionen der Kristallstruktur von Cyclodecylamin-hydrochlorid + $1\frac{1}{2} H_2O$
Die H-Atome am Ring sind nur einmal eingezeichnet. Der Übersichtlichkeit halber sind die Atome oft doppelt nummeriert und, wenn sie übereinander liegen (Koordinate y und $y \pm 1$), sind in der ac -Projektion einige Bindungen doppelt gestrichelt gezeichnet

Die (C-C)-Abstände variieren von 1,526 bis 1,559 Å um einen Mittelwert von 1,542 Å, ähnlich wie in den beiden anderen Verbindungen. Die (C-C-C)-Winkel im Ring sind ebenfalls alle grösser als der Tetraederwinkel. Der (C-N)-Abstand ist gleich 1,529 Å, grösser als die Summe der kovalenten Radien [10] von N (0,70) und C (0,77 Å). Der (C-H)-Abstand ist 1,08₅ Å. Das C1-Atom (mit dem N) ist vom III-Typus (Nomenklatur nach [2]).

Die Molekeln sind im Kristall, Fig. 2, durch ein System von Wasserstoffbindungen, die von den N-Atomen ausgehen, über die O-Atome der H₂O und die Cl-Atome zum Gitter zusammengehalten. Es ist müssig, ohne eine wesentlich genauere Analyse (eventuell unter Anwendung nicht-röntgenographischer Methoden) etwas über die H-Lagen in diesen Bindungen aussagen zu wollen.

Die H-Bindungen erzeugen Doppel-Schichtpakete // (100) = bc, die ihrerseits nur durch VAN DER WAALS'sche Kräfte zusammenhalten und die Kristallstruktur aufbauen (Fig. 2).

Unser bester Dank gilt Herrn Professor V. PRELOG (Zürich) für die Überlassung der Substanz und die Anregung zu dieser Arbeit, Herrn Dr. H. BÜRKI für wertvolle Diskussionen, verschiedene praktische Ratschläge und für die Benutzung seines dreidimensionalen FOURIER-Programmes, Herrn Professor Y. ITAKA für die Benutzung seiner Rechenprogramme (auch Sonderänderungen für Spezialzwecke), Herrn Professor W. NEF für die Möglichkeit der Benutzung der Rechenmaschine (BULL Gamma), Herrn Dr. R. HÜSSER für Hilfe bei der Ausarbeitung und dem Testen der Rechenprogramme, dem «SCHWEIZERISCHEN METALL- UND UHRENARBEITERVERBAND» (Bern), insbesondere ihrem Personal, für die Benutzung ihrer IBM-Lochkartenanlagen und die stete Hilfsbereitschaft, und der «EMIL-BARELL-Stiftung zur Förderung der medizinisch-wissenschaftlichen Forschung» für Unterstützung.

SUMMARY

The complete crystal structure of C₁₀H₁₉NH₂·HCl·1¹/₂H₂O has been established by three-dimensional methods (PATTERSON synthesis, BUEGER's minimum function, FOURIER syntheses and refinement by least square methods). The carbon skeleton of the molecule has almost the symmetry C_{2h} - 2/m. Its conformation and dimensions (bond lengths and angles) are almost identical with those of 1,6-*trans*(and *cis*)-diaminocyclodecane dihydrochloride. It is significantly different from the «crown»-model, assumed earlier. Hydrogen bonds between the ring, the HCl and H₂O molecules build up a double layer // (100); these layers are only connected by VAN DER WAALS' forces, and not by direct strong bonds.

Mineral.-Petr. Institut der Universität Bern
Abt. für Kristallographie und Strukturlehre

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] W. NOWACKI & M. H. MLADECK, *Chimia* 15, 531 (1961).
- [2] J. D. DUNITZ & V. PRELOG, *Angew. Chem.* 72, 896 (1960).
- [3] V. PRELOG, *J. chem. Soc.* 1950, 420.
- [4] V. PRELOG, H. J. URECH, A. A. BOTHNER-BY & J. WÜRSCH, *Helv.* 38, 1095 (1955); V. PRELOG, W. KÜNG & T. TOMLJENVIĆ, *Helv.* 45, 1352 (1962).
- [5] V. PRELOG, Bedeutung der vielgliedrigen Ringverbindungen für die theoretische organische Chemie. *Perspectives in Organic Chemistry.*, ed. by Sir ALEX. TODD, Interscience Publ., New York 1956, p. 96.

- [6] E. HUBER-BUSER & J. D. DUNITZ, *Helv.* **43**, 760 (1960); **44**, 2027 (1961). R. HUISGEN, *Angew. Chem.* **69**, 341 (1957).
- [7] J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Helv.* **44**, 2033 (1961); E. HUBER-BUSER, J. D. DUNITZ & K. VENKATESAN, *Proc. chem. Soc.* **1961**, 463.
- [8] W. NOWACKI, *Fouriersynthese von Kristallen*. Birkhäuser, Basel 1952; W. HOPPE & K. PANNKE, *Z. Kristallogr.* **707**, 451 (1956).
- [9] W. FULLER, *J. physic. Chemistry* **63**, 1705 (1959).
- [10] L. PAULING, *The nature of the chemical bond*, 2. ed., Cornell University Press, Ithaca (N.Y.) 1948.

142. Über das Problem der Ähnlichkeit in der Chemie Über spezifisch adsorbierende Silikagele II [1]¹⁾

von H. Erlenmeyer und H. Bartels

(22. V. 64)

In einer vorangegangenen Mitteilung [1] konnten wir zeigen, dass eine spezifische Adsorption geeigneter Verbindungen nicht nur an solchen Silikagelen erfolgt, die mit diesen Verbindungen selbst, sondern auch an Silikagelen, die mit «strukturähnlichen» Verbindungen «geprägt» sind. So wurden Methyl- und Äthylorange auch von Gelen, die mit Dimethyl- oder Diäthylanilin geprägt waren – alle diese Verbindungen enthalten eine aromatische $-NR_2$ -Gruppe – noch spezifisch adsorbiert. Wie Versuche ergaben, lässt sich die einfach durchführbare Dünnschichtchromatographie zum Nachweis einer solchen spezifischen Adsorption benutzen.

Um Einblick in die an diesen Vorgängen beteiligten Mechanismen und Struktur-faktoren zu gewinnen, führten wir nun weitere Versuche mit einer Reihe von N-haltigen Verbindungen durch.

Eine Prägung auf Silikagel konnten wir mit 2,2'-Bipyridyl und mit 1,10-Phenanthrolin erhalten und sowohl dünn-schichtchromatographisch als auch mit der batch-Methode nachweisen. Bei der Dünnschichtchromatographie zeigte Bipyridyl auf Bipyridyl-Gel einen \bar{R}_f -Wert von 0,62 gegenüber 0,90 auf ungeprägtem Kontrollgel. Mit Phenanthrolin wurde in entsprechenden Versuchen auf Phenanthrolin-Gel ein \bar{R}_f -Wert von 0,66 gegenüber 0,86 auf dem Kontrollgel²⁾ ermittelt.

Zur Abklärung der Frage, welche Informationen zu einer spezifischen Prägung führen, wurden weitere Versuche mit der batch-Methode durchgeführt, bei welcher man weniger Silikagel benötigt und zudem eine für quantitative Aussagen erwünschte genauere Reproduzierbarkeit der Ergebnisse erhält (Tab. 1, I).

Für eine Analyse der Spezifität der Prägungen mit Bipyridyl und Phenanthrolin war es gegeben, andere Verbindungen, die die Gruppierung N-C-C-N aufweisen, zum Vergleich heranzuziehen. Erste Versuche wurden mit *o*-Phenylendiamin und Äthylendiamin durchgeführt. Erstere Verbindung wurde jedoch weder an Bipyridyl- noch an Phenanthrolin-Gel spezifisch adsorbiert. Äthylendiamin verringert auch in hundert-

¹⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 1288.

²⁾ Auch Versuche nach dem batch-Verfahren bestätigen, dass auf ungeprägtem Gel Phenanthrolin etwas besser adsorbiert wird als Bipyridyl.